63-126297

手統補正書(自発)

平成 3 年 8 月 1 4 日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

1. 事件の表示 昭和61年特許顧第272270号

2. 発明の名称

多層プリント配線板並びにそれの製造方法と無電解 めっき用絶縁剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 核阜県大垣市神田町二丁目1番地

名 称 (015) イビデン株式会社

4. 代理人 〒104

住 所 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル6階 TEL 03-3561-2211

氏名 (8068) 弁理士 小川順三

5. 補正により増加する発明の数 1

6. 補正の対象 明細書全文 (「発明の名称」,「特許請求の範囲」

および「発明の詳細な説明」の欄)

7. 補正の内容 別紙のとおり



(訂正) 明 細 書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

いては特許法第17条の2の規定による補正があっ

識別

記号

号, 昭和

272270

E-6921-4E

T-6921-4E

63 年

63 - 1263

昭和 61 年特許願第

公開特許公報

たので下記のとおり掲載する。

3/46

63-126297

Int. C1.

H 0 5 K

平 3.11.18発行

号(特開昭

号掲載) につ

30 ⊟

5 月

庁内整理番号

1. 発明の名称

多層プリント配線板並びにそれの製造方法と 無電解めっき用・絶縁剤

- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 無電解めっき膜の導体層と耐熱性樹脂の絶縁層を有する配線板において、前記絶縁層は、粗化液に対して難溶性である感光性樹脂中に、粗化液に対して可溶性の粒子状物質を含有し、かつそれの無電解めっき膜との界面が、この粒子状物質を粗化処理によって溶解することにより形成される凹部を有し、そして前記無電解めっき膜は、かかる絶縁層の表面凹部を介して結合されてなる多層プリント配線板。
- 2. 少なくとも下記(a) ~(d) 工程を経ることを 特徴とする多層プリント配線板の製造方法。
 - (a) 硬化後の特性が<u>粗化液</u>に対して難溶性である未硬化の感光性樹脂中に、<u>粗化液</u>に対して可溶性の粒子状物質を分散させた<u>絶縁剤からなる</u> 感光性樹脂層を、導体層を有する基板<u>上に形</u>成

する工程:

- (b) 前記感光性樹脂<u>層</u>の表面の所定の箇所を露 光した後、現像し、エッチングする工程;
- (c) 前記<u>料化液</u>を使用して<u>前記感光性</u>樹脂層の 表面部分に存在している前記粒子状物質を溶解 除去<u>することにより、該感光性</u>樹脂層の表面を 粗化する工程:
- (d) <u>粗化した前記感光性樹脂層の表面に</u>無電解 めっき<u>を施すこと</u>により導体層を形成する工程。
- 3. 前記感光性樹脂は、硬化処理を施すことによって酸化剤に対し難溶性となるエポキシ樹脂、エポキシ変成ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂およびフェノール 湖脂の中から選ばれる何れか少なくとも1種である特許請求の範囲第2項記載の多層プリント配線板の製造方法。
- 4. 前記粒子状物質は、予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末、あるいは無機質微粒子のいずれか少なくとも1種である特許請求の範囲第2項あるいは第3項記載の多層プリント配線板の製造方法。

- 5. 前記粒子状物質の平均粒径は10μm以下である特許請求の範囲第2~4項のいずれかに記載の多層プリント配線板の製造方法。
- 5. 前記粒子状物質は、前記感光性樹脂固形分 100 重量部に対して5~350重量部配合されて なる特許請求の範囲第2~5項のいずれかに記 載の多層プリント配線板の製造方法。
- 7. 前記粗化液は、クロム酸、クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾンの中から選ばれるいずれか少なくとも1種を含む酸化剤、または塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸の中から選ばれるいずれか1種を含む酸溶液、あるいは強アルカリ溶液である特許請求の範囲第2~6項のいずれかに記載の多層プリント配線板の製造方法。
- 8. 前記無電解めっきは、無電解網めっき、無電解ニッケルめっき、無電解金めっきのいずれか少なくとも1種である特許請求の範囲第2~7項のいずれかに記載の多層プリント配線板の製造方法。
- 9. 粗化液に対して可溶性の予め硬化処理された

なる特許請求の範囲第9~12項のいずれかに記 載の無電解めっき用絶縁剤。

- 14、前記粗化液は、クロム酸、クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾンの中から選ばれるいずれか少なくとも1種を含む酸化剤、または塩酸、硫酸、硝酸、ファ化水素酸の中から選ばれるいずれか1種を含む酸溶液、あるいは強アルカリ溶液である特許請求の範囲第9~13項のいずれかに記載の無電解めっき用地縁剤。
- 15. 前記無電解めっきは、無電解調めっき、無電解ニッケルめっき、無電解金めっきのいずれか 少なくとも1種である特許請求の範囲第9~14 項のいずれかに記載の無電解めっき用絶縁剤。
- 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、多層プリント配線板並びにそれの製造方法と無電解めっきに際して有用な絶縁剤に関するものであり、特に本発明は、無電解めっき膜からなる導体回路と耐熱性に優れた樹脂からなる 絶縁剤層を有する多層プリント配線板の製造技術 拉子状物質が、硬化処理されることにより粗化 液に対して難溶性となる特性を有する未硬化の 感光性樹脂中に分散されてなる無電解めっき用 絶縁剤。

- 10. 前記感光性樹脂は、硬化処理を施すことによって粗化液に対し難溶性となるエポキシ樹脂、エポキシ変成ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂 およびフェノール樹脂の中から選ばれる何れか 少なくとも1種である特許請求の範囲第9項記 載の無電解めっき用絶縁剤。
- 11、前記粒子状物質は、予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末、あるいは無機質微粒子のいずれか少なくとも1種である特許讃求の範囲第9項あるいは第10項のいずれかに記載の無電解めっき用絶縁剤。
- 12. 前記粒子状物質の平均粒径は10μm以下で ある特許請求の範囲第9~11項のいずれかに記 載の無電解めっき用絶縁剂。
- 13. 前記粒子状物質は、前記感光性樹脂固形分 100 重量部に対して5~ 350重量部配合されて

に関連する提案である。

〔従来の技術〕

近年、電子技術の進歩に伴い、大型コンピュータなどの電子機器に対する高密度化あるいは演算機能の高速化が進められている。その結果、プリント配線板においても高密度化を目的として配線回路が多層に形成された多層プリント配線板が使用されている。

従来、多層プリント配線板としては、例えば内 層回路が形成された複数の回路板をプリプレグを 絶縁層として積層しプレスした後、スルーホール によって各内層回路間を接続し導通せしめた多層 構造のものが使用されていた。

しかしながら、前述の如き多層プリント配線板は、複数の内層回路にスルーホールを形成して内層回路を接続し、導通させたものであるため、複雑な配線回路を形成して高密度化あるいは高速化を実現することは困難であった。

このような問題点を克服することのできる多層 プリント配線板として、最近、導体回路と有機絶 縁膜とを交互にピルドアップした多層プリント配線板の開発が活発に進められている。この多層プリント配線板は、超高密度化と高速化に透膜を信頼性よく形成させることが困難であるため、前記多層プリント配線板における選体回路は、蒸着やスパッタリングなどのPVD法もしくは前記PVスピンを重解めっきとの併用で形成されていた。 産性が悪くコストが高い欠点を有していた。

(発明が解決しようとする課題)

前述の如く、従来、無電解めっき膜からなる導体回路と有機絶縁膜とが交互にピルドアップされた多層構造を有する多層プリント配線板は知られていない。

本発明は、前述の如き従来の多層プリント配線 板の有する欠点を解消し、無電解めっき膜からな る導体回路と有機絶縁膜とが交互にピルドアップ された多層プリント配線板を容易にかつ安価に供 給することを目的とするものである。

前記感光性樹脂層の表面に無電解めっきを施すことにより導体層を形成する工程を少なくとも有することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法、ならびに、

粗化液に対して可溶性の予め硬化処理された粒子状物質が、硬化処理されることにより粗化液に対して難溶性となる特性を有する未硬化の感光性樹脂中に分散されてなる無電解めっき用絶縁剤によって、前記課題を解決できることを見出して本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する.

はじめに、本発明の多層プリント配線板は、無 電解めっき膜からなる導体回路と耐熱性に優れた 感光性樹脂からなる絶緑層とが交互に積層された 多層プリント配線板である。

この多層プリント配線板の導体回路は、無電解 めっき膜であることが必要である。この理由は、 この方式によれば、量産対応が容易であり、しか も高密度配線に適するからである。

また、前記絶縁層が、主として耐熱性に優れた

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、前記の如き課題を解決すべく種々研究した結果、無電解めっき膜の導体層と耐熱性樹脂の絶縁層とからなる配線板において、前記絶縁層は、粗化液に対して可溶性の粒子状物質を割り、立てが、といるでは、かつそれの無電解めっき膜との界面が、といるができれる凹部を有し、そして前記無電解めっき膜は、かかる絶縁層の表面凹部を介して結合されてなる多層プリント配線板、および、

硬化後の特性が粗化液に対して難溶性である未 硬化の感光性樹脂中に、粗化液に対して可溶性の 粒子状物質を分散させた絶縁剤からなる感光性樹 脂層を、導体層を有する基板上に形成する工程。 前記感光性樹脂層の表面の所定の箇所を露光した 後、現像し、エッチングする工程。前記粗化液を 使用して前記感光性樹脂層の表面部分に存在して いる前記粒子状物質を溶解除去することにより、 該感光性樹脂層の表面を粗化する工程、粗化した

感光性樹脂をマトリックスとするものからなることが必要である。この理由は、このような感光性 樹脂マトリックスにより形成される絶縁層は誘電 率が低く、しかも膜厚を厚くすることができるため、高速度化に適するからである。

しかも、前記絶縁層は、無電解めっき膜との密 者性に優れるものであることが必要である。その ために、本発明の多層プリント配線板においれ 後述する絶縁剤を用いている。かような絶縁剤に て絶縁層を形成すれば、粗化液に対して可溶性の 粒子状物質を含有しているために、無電解めっき 膜との界面が、かかる粒子状物質が粗化液によっ て溶解されて形成される凹部のために、これが無 電解めっきのアンカーとして作用することとなり、 導体回路のピール強度の向上につながるのである。

次に、上述した本発明の多層プリント配線板に 用いられる絶縁剤について詳細に説明する。

本発明の絶縁剤は、硬化後の特性が粗化液に対して難溶性である未硬化の感光性樹脂液中に、前記粗化液に対して可溶性の粒子状物質を分散させ

た混合液を用いる。この混合液を導体層を有する 基板に塗布すると、感光性樹脂をマトリックスと する絶縁層を形成することができる。このような 感光性樹脂をマトリックスとする絶縁層を形成す る理由は、前記感光性樹脂層は、粗化液に対して 可溶性の粒子状物質が分散した状態のものであり、 しかも前記感光性樹脂がマトリックスであるため、 所定の箇所を露光した後、現像、エッチングする ことにより、多層化に不可欠なバイアホール等を 容易に形成することができるからである。しかも、 前記粒子状物質と硬化後の感光性樹脂とは、粗化 液に対する溶解性に差異があるため、前記硬化後 の感光性樹脂層を粗化液で処理すると、難溶性の 感光性樹脂層の表面部分に分散している可溶性の 粒子状物質のみを溶解除去することができるから、 樹脂層の表面を粗化することができる。この結果、 無電解めっき膜のアンカー効果が向上して密着性 に優れた絶縁層を形成することができるようにな

前記粗化液に対して可溶性の粒子状物質とは、

あり、予め硬化処理することにより感光性樹脂液あるいはこの樹脂を溶解する溶剤に対して難溶性となすことができ、さらにクロム酸などの粗化液により溶解することができる特性を有する樹脂を使用することができる。例えば、エボキシ樹脂、ボリエステル樹脂、ビスマレイミドートリアジン樹脂のなかから選ばれるいずれか少なくとも1種であることが好ましく、なかでもエボキシ樹脂は特性的にもすぐれており最も好適である。

さて、上記硬化処理の方法としては、加熱により硬化させる方法あるいは触媒を添加して硬化させる方法などを用いることができる。特に、加熱 硬化させる方法が最も実用的である。

なお、前記耐熱性樹脂微粉末を溶解除去するために用いる粗化液としては、例えばクロム酸、クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾンなどの酸化剤があり、特にクロム酸と硫酸の混合水溶液が有利に適合する。

② 第2に、前記粒子状物質として、無機質微粒子を使用することができる。ただし、この微粒子

予め効果処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは無 機質微粒子のいずれか少なくとも1種を使用する ことが好ましい。

① 第1に、粒子状物質として、耐熱性樹脂微粉末を使用することができる。この樹脂微粉末は、予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末を使用することが好ましい。この理由は、前記耐熱性樹脂微粉末が硬化処理されていない状態では、感光性樹脂液あるいはこの樹脂を溶剤を用い溶解した液解した流動、粗化液に対する溶解性の差異がなくなるからである。これに対し、前記耐熱性樹脂微粉末が予め硬化処理されていると感光性樹脂あるいはこの樹脂を溶解する溶剤に対して難溶性となるため、感光性樹脂中に耐熱性樹脂微粉末が均一に分散している状態の感光性樹脂層を形成できるからである。

また、この耐熱性樹脂微粉末の材質は、耐熱性 と電気絶縁性に優れ、通常の薬品に対して安定で

は、樹脂微粉末とは異なり硬化処理は不要である。 この無機質微粒子が好ましい理由は、無機質微粒子は、一般に、塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸あるいはそれらの混合物などの強酸溶液あるいは水酸化ナトリウムなどの強アルカリ溶液に可溶で、感光性樹脂との間に前記強酸溶液あるいは強アルカリ溶液に対する溶解性の差異を生じさせることができるからである。

63-126297

次に、本発明で使用する上記各粒子状物質を分散させるためのマトリックス用感光性樹脂としては、耐熱性、電気絶縁性、化学安定性および接着性に優れ、かつ硬化後の特性が粗化液に対して難溶性であり、感光性を有する樹脂が好ましい。特にエポキシ樹脂、エポキシ変成ポリイミド樹脂、

光性樹脂液をそのまま使用することもできるが、 感光性樹脂を溶剤に溶解した感光性樹脂液の方が 低粘度になるから、粒子状物質の均一分散に有効 である。また、低粘度の方が塗布も容易になる。 この感光性樹脂用溶剤としては、例えばメチルエ チルケトン、メチルセロソルプ、エチルセロソル プ、ブチルカルビトール、ブチルセロソルプ、テ トラリン、ジメチルホルムアミド、Nーメチルピ ロリドンなどを使用することができる。

なお、このマトリックスとなる感光性樹脂液には、絶縁層の熱放散性を向上させることを目的として、前記粒子状物質の他に、熱伝導性や電気絶縁性に優れるフィラー、例えば、アルミナ、ベリリア、シリコンナイトライド、ボロンナイトライドなどの無機質フィラーを添加することができる。

前記マトリックス感光性樹脂に対する粒子状物質の配合量は、マトリックス感光性樹脂固形分100 重量部に対して 5~350 重量部の範囲が好ましく、特に20~200 重量部の範囲が無電解めっき膜との高い密着強度を得ることができるので好通

ポリイミド樹脂、フェノール樹脂のなかから選ば れる少なくとも1種の樹脂が好ましい。

以上説明したように、前記粒子状物質と、硬化処理された後の前記マトリックス感光性樹脂との内には、粗化液に対する溶解性に大きな差異があるため、感光性樹脂層の表面部分に分散している前記粒子状物質を粗化液を用いて溶解除去すると、この粗化液に対して難溶性のマトリックス感光性樹脂の方は、ほとんど溶解されずに基材として残るのに対し、粒子状物質の部分が溶解除去されて このながい、粒子状物質の部分が溶解除去されて このを生ずるので、その部分が明確なアンカーとして樹脂層の表面に形成される。

なお、この粒子状物質として耐熱性樹脂を使用する場合において、同系の樹脂であっても、例えば耐熱性樹脂微粉末として酸化剤に溶けやすいエポキシ樹脂を用い、他方前記マトリックス感光性 樹脂として酸化剤に対して比較的溶け難いエポキシ樹脂を組合わせて使用することもできる。

本発明において使用する前記粒子状物質が分散させる感光性樹脂液としては、溶剤を含まない感

である。この理由は、粒子状物質の配合量が5重量部より少ないと、溶解除去して形成されるアンカーの密度が低くなり、無電解めっき膜との充分な密着強度が得られない。一方、350重量部よりも多くなると樹脂層のほとんどが溶解されるので、充分な絶縁層を形成することが困難になるからである。

次に、本発明の多層プリント配線板の製造方法 について説明する。

本発明方法は、まず、絶縁剤を導体回路を有する基板上に積層する。積層は、導体層を有するる板上に積層する。積層は、導体層を有するる板上に、前記粒子状物質がマトリックスと塗布するなどを塗布方法としては、例とにより行う。この塗布方法としては、例とにより行う。この塗布方法としては、プレート法、ディップコート法、スプレーは、スクリーン印刷法などの各種の手段を適用することができる。

塗布された感光性樹脂層の厚さは、通常20~100 μm程度であるが、特に高い絶縁性が要求される 場合にはそれ以上に厚く塗布することもできる。

次いで、感光性樹脂の塗布層の表面の所定の箇所を露光した後、現像、エッチングすることにより、絶縁層を形成する。この場合、現像、エッチングされることにより、上記感光性樹脂層が除去された部分は、一般的に、導体層間を接続するためのバイアホールが設けられる。

なお、本発明方法において使用する前記基板としては、例えば、プラスチック基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板などを使用することができ、具体的にはガラスエポキシ基板、ガラスポリイミド基板、アルミナ基板、低温焼成セラミック基板、窒化アルミニウム基板、アルミニウム基板、鉄基板、ポリイミドフィルム基板などを使用することができる。

次に、前記感光性樹脂層の表面部分に存在している前記粒状物質を、酸、酸化剤、アルカリ溶液などの粗化液を用いて溶解除去する。この溶解除去の方法としては、前記感光性樹脂層が形成されている基板を粗化液中に浸漬するか、あるいは、

る.

なお、本発明においては、既知のプリント配線 板製造方法で採用されている種々の方法で導体回 路を形成することができ、例えば、基板に無電解 めっきを施してから回路をエッチングする方法、 無電解めっきを施す際に直接回路を形成する方法 などの適用も可能である。

次に、本発明を実施例によって説明する。 実施例1

(1) 感光性ポリイミド樹脂(日立化成工業製、商品名;T-14)固形分 100重量部に対して、エポキシ樹脂微粉末(東レ製、商品名:トレバールEP-B)を 120重量部の割合で配合し、さらにN-メチルピロリドン溶剤を添加しながらホモディスパー分散機で粘度 5000 cps に調整し、次いで三本ロールで混練して絶縁層用ワニスを得た。

(2) 次いで、銅張積層板(ガラス布基材ポリイミド樹脂)の表面銅箔を常法によりフォトエッチングして得られた印刷配線板上に、前記絶縁層用フニスをスピナー(1000 rpm)を用いて墜布し、

感光性樹脂層の表面に粗化液をスプレーするなど の方法を適用し、これによって感光性樹脂層の表 面の粒子状物質を溶解除去して粗化する。

なお、前記粒子状物質の溶解除去を効果的に行わせることを目的として、予め前記感光性樹脂層の表面部分を、例えば、微粉研磨剤を用いてポリシングや液体ホーニングする研磨手段によってかるく除去することは有利である。

次に、上述したようにしてマトリックス感光性 樹脂層の表面を粗化した後は、粗化樹脂層表面に 無電解めっき処理により導体層を形成する。この 処理における無電解めっき方法としては、例えば 無電解網めっき、無電解ニッケルめっき、無電解 スズめっき、無電解金めっき、無電解銀めっきな どを適用することができる。特に、無電解銅めっ き、無電解ニッケルめっき、無電解金めっきのい ずれか少なくとも1種がとりわけ好適である。

なお、前記無電解めっきを施した上に、さらに 異なる種類の無電解めっきあるいは電気めっきを 行ったり、ハンダをコートしたりすることもでき

水平状態で60分間室温放置した後、80℃で10分間 乾燥させて厚さ60μmの絶縁層を形成した。

(3) 次いで、これら 100μmの黒丸が形成されたフォトマスクを密着させ、超高圧水銀灯で30秒間露光した。これを、Nーメチルピロリドンーメタノール (3:1)混合溶媒で1分間現像処理することにより、印刷配線板上に 100μm øのバイアホールを形成した。次いで、この配線板を、超高圧水銀灯で5分間露光し、さらに 200℃で30分間加熱処理することにより、絶縁層を完全に硬化させた。

(4)、この絶縁層の表面を#1000のアルミナ 微粉 研摩材を用いて回転プラシ研摩機でかるく研摩した基板を、クロム酸(Cr0x) 800g/ ℓ水溶液中からなる酸化剤に60℃で2分間浸漬して絶縁層の表面を粗化してから、中和溶液(シプレイ社製、商品名; PM950)に浸漬し、水洗した。

(5) 絶縁層の表面を粗化したプリント配線板に、 パラジウム触媒(シプレイ社製、商品名;キャタ ポジット44)を付与して絶縁層の表面を活性化

63-126297

させた後、アディティブ法用無電解ニッケルめっき液(ワールドメタル製、商品名;ニボロンー5)に3時間浸漬して、めっき膜の厚さ約10μmの無電解ニッケルめっきを施した。

(6) 以上のようにして製造された多層プリント 配線板の、絶縁層とニッケルめっき膜との密着強度を測定したところ、プル強度は1.5 kg/mm²であり、また、表面温度を 300℃に保持したホットプレートに多層プリント配線板の表面を密着させて10分間加熱する耐熱性試験を行った後にも全く異常は認められなかった。

実施例2

(1) エボキシ樹脂(三井石油化学工業製、商品名;TA-1800)を熱風乾燥器内にて 160℃で1時間、引き続いて 180℃で4時間乾燥して硬化させ、この硬化させたエボキシ樹脂を粗粉砕してから、液体窒素で凍結させながら超音速ジェット粉砕機を用いて微粉砕し、さらに風力分級機を使用して分級し、平均粒径 1.6 μ m のエボキシ樹脂数粉末を作った。

かつ耐熱性の高い多層プリント配線板を得ること ができ、産業上極めて有用である。 感光性ポリイミド樹脂(日立化成工業製、商品名; T-14) 固形分 100重量部に対して、前記エポキシ樹脂微粉末を 100重量部の割合で配合し、さらにN-メチルピロリドン溶液を添加しながらホモディスパー分散機で粘度 5000 cps に調整し、次いで3本ロールで混練して絶縁層用ワニスを得た。

(2) この絶縁層用ワニスを実施例1と同様にして、印刷配線板上に塗布して、厚さ60μmの絶縁層を形成した。

(3) この絶縁層に実施例1と同様にしてバイアーホールを形成した後、絶縁層を完全硬化し、表面を粗化してから無電解ニッケルめっきを施した。このようにして得られた多層プリント配線板の絶縁層とニッケルめっき膜との密着強度はプル強

(発明の効果)

度で1.7 kg/mm2 であった。

以上述べた如く、本発明の多層プリント配線板 およびその製造方法によれば、無電解めっき膜か らなる基体回路と絶縁層との密着性が極めて優れ、